

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/008134 A1

(51) 国際特許分類: G01N 30/00, B01J 39/08, C02F 1/42

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/005889

(22) 国際出願日: 2003 年 5 月 12 日 (12.05.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-202634 2002 年 7 月 11 日 (11.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): オルガ
ノ株式会社 (ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒
136-8631 東京都 江東区 新砂 1 丁目 2 番 8 号 Tokyo
(JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永田 祐輔 (NA-
GATA, Yusuke) [JP/JP]; 〒136-8631 東京都 江東区 新砂

1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 大橋
伸一 (OHASHI, Shinichi) [JP/JP]; 〒136-8631 東京都 江
東区 新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo
(JP).

(74) 代理人: 伴 俊光 (BAN, Toshimitsu); 〒160-0023 東京都
新宿区 西新宿 8 丁目 1 番 9 号 シンコービル 伴国際
特許事務所 Tokyo (JP).

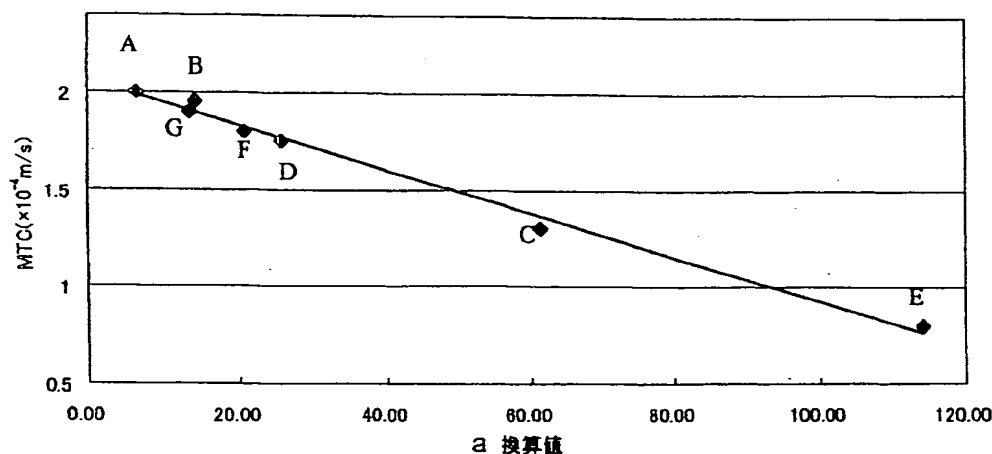
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH,

/続葉有/

(54) Title: METHOD FOR EVALUATING CATION-EXCHANGE RESIN AND METHOD FOR CONTROLLING WATER
TREATMENT SYSTEM USING THE SAME

(54) 発明の名称: 陽イオン交換樹脂の評価方法およびそれを用いた水処理系の管理方法



a ..VALUE CONVERTED ACCORDING TO THE INVENTION

(57) Abstract: A method for a cation-exchange resin wherein a strongly acidic cation-exchange resin is contacted with an aqueous eluting solution and the polystyrenesulfonic acid being eluted from this resin is measured, which comprises setting a plurality of molecular weight ranges in the molecular weight distribution of the polystyrenesulfonic acid eluted, and evaluating the performance capability of the cation-exchange resin based on the correspondence relationship of each molecular weight range with the amount eluted in said each molecular weight range. The evaluation method allows on-target and precise evaluation of the performance capability of a cation-exchange resin being independent of the structure of a base resin and the circumstance under which it is used, which leads to the determination of the optimum time for the exchange of a resin in a water treatment system using a cation-exchange resin, and thus to the extension of exchange of a resin and the reduction of an operation cost for the system.

/続葉有/

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/008134 A1

W02004/008134 A1



CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 強酸性陽イオン交換樹脂に溶離水を接触させ、この樹脂から溶出したポリスチレンスルホン酸を測定する陽イオン交換樹脂の評価方法において、溶出したポリスチレンスルホン酸の分子量分布中に複数の分子量範囲を設定し、各分子量範囲と該各分子量範囲における溶出量との対応関係に基づいて、陽イオン交換樹脂の性能を評価する。樹脂の母体構造や使用状況に左右されずに、的確にかつ精度よく陽イオン交換樹脂の性能を評価できる。この評価方法を用いることにより、陽イオン交換樹脂を使用する水処理系における最適な樹脂交換時期を決定でき、樹脂交換周期の延長や系の運転に要するコストの低減が可能になる。

明 細 書

陽イオン交換樹脂の評価方法およびそれを用いた水処理系の管理方法

技 術 分 野

本発明は、陽イオン交換樹脂の評価方法およびそれを用いた水処理系の管理方法
5 法に関し、とくに、火力発電所や加圧水型原子力発電所（以下、PWR型原子力
発電所と略称することもある。）の復水脱塩装置に使用されている強酸性陽イオン
交換樹脂の劣化度合の評価に用いて好適な陽イオン交換樹脂の評価方法、およ
びそれを用いた水処理系の管理方法に関する。

背 景 技 術

10 強酸性陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交換樹脂を混床形態に組み合わせ、
火力発電所やPWR型原子力発電所における復水脱塩装置に採用されている強酸
性陽イオン交換樹脂は、通常、交換基としてスルホン酸基を有する強酸性の陽イ
オン交換樹脂であり、その溶出物の主成分はポリスチレンスルホン酸（以下、P
SSと略称することもある。）である。強酸性陽イオン交換樹脂が酸化劣化した
15 場合には、PSSが溶出し、このPSSが陰イオン交換樹脂を汚染して、陰イオン
交換樹脂の脱塩性能が低下することが知られている。さらに脱塩性能低下が進
行した場合には、脱塩装置の出口に不純物イオンが漏洩し、処理水に必要な純度
を確保することができなくなる。

したがって、このような復水脱塩装置に用いられる陽イオン交換樹脂の性能を
20 適切に評価し、劣化が進行しすぎでない樹脂を使用することが必要となる。こ
の陽イオン交換樹脂の性能評価方法としては、PSSの溶出性を試験する方法が
一般的である。実際には強酸性陽イオン交換樹脂を抽出水中に浸漬または振とう
して、一定時間後に抽出液のPSS量を測定する方法が用いられている（たとえ
ば、特開平9-210977号公報）。この方法においては、たとえば分子量10,000
25 0以上のPSS溶出量を劣化指標として用いている。

しかしながら、最近の調査結果から、強酸性陽イオン交換樹脂の母体構造およ
び使用状況の違いによっては、従来の単なるPSS溶出量では評価できないこと
がわかってきた。これは、同じ強酸性陽イオン交換樹脂であっても、たとえば、
ゲル型の強酸性陽イオン交換樹脂と多孔質性の強酸性陽イオン交換樹脂とでは溶

出するPSSの分子量分布が異なることと、溶出したPSSの分子量分布が異なった場合、強塩基性陰イオン交換樹脂の反応性に影響を与える度合が異なることによるためと考えられる。

発 明 の 開 示

- 5 そこで、本発明の目的は、とくに樹脂の母体構造や使用状況の違いに左右されずに、的確にかつ精度よく陽イオン交換樹脂の性能を評価することが可能な方法、およびその方法を用いた水処理系の管理方法を提供することにある。

- 上記目的を達成するために、本発明に係る陽イオン交換樹脂の評価方法は、強酸性陽イオン交換樹脂に溶離水を接触させ、この樹脂から溶出したポリスチレンスルホン酸を測定する陽イオン交換樹脂の評価方法において、溶出したポリスチレンスルホン酸の分子量分布中に複数の分子量範囲を設定し、各分子量範囲と該各分子量範囲における溶出量との対応関係に基づいて、前記強酸性陽イオン交換樹脂の性能を評価することを特徴とする方法からなる。すなわち、単にPSSのトータル溶出量のみに着目するのではなく、各分子量範囲毎の溶出量に着目して
- 10 評価する新しい方法である。

- とくにこの評価方法においては、前記各分子量範囲毎に、それぞれ、前記強酸性陽イオン交換樹脂の性能に関与する度合を表す重み付け係数を予め設定し、各分子量範囲における溶出量に、対応する重み付け係数を乗じた値の合計値を、前記強酸性陽イオン交換樹脂の性能を表す指標として該性能を評価することが好ましい。このような合計値を指標として用いることにより、この合計値のみによって性能を判断することが可能になる。
- 20

- 上記重み付け係数は、各種の方法に基づいて設定することが可能である。たとえば、前記強酸性陽イオン交換樹脂を強塩基性陰イオン交換樹脂との混床形態で使用する場合の強酸性陽イオン交換樹脂からの溶出ポリスチレンスルホン酸による前記陰イオン交換樹脂の特性の変化度合に基づいて、上記重み付け係数を前記各分子量範囲毎に予め設定することができる。より具体的には、たとえば、前記陰イオン交換樹脂の特性の変化度合に基づいて前記各分子量範囲毎に設定される重み付け係数を、各分子量範囲における代表分子量を設定する（たとえば、各分子量範囲中の中央値またはそれに近い値の分子量を代表分子量として設定する）
- 25

とともに、該代表分子量を既知分子量として有する標準ポリスチレンスルホン酸を前記陰イオン交換樹脂に吸着させたときの該陰イオン交換樹脂の特性の変化度合に基づいて、各分子量範囲における重み付け係数を設定することができる。この場合、変化度合を観る陰イオン交換樹脂の特性として、その陰イオン交換樹脂の物質移動係数（以下、MTCと略称することもある。）を採用することが可能であり、また、陰イオン交換樹脂の脱塩性能の変化度合に基づいて重み付け係数を設定することも可能である。

上記PSSの分子量範囲としては、たとえば、分子量10,000以上の範囲にて複数設定することが好ましい。分子量10,000未満のPSSは、強塩基性陰イオン交換樹脂の性能低下にほとんど寄与しないため、性能評価における判断要素からは除外することが可能であり、除外しても、本発明に係る性能評価の精度には実質的に影響を及ぼさない。

また、本発明に係る陽イオン交換樹脂の評価方法においては、樹脂サンプルを加速劣化させて評価することも可能である。たとえば、前記強酸性陽イオン交換樹脂に銅イオンおよび／または鉄イオンを吸着させ、ヒドラジン水溶液を接触させて加速劣化させ、銅イオンおよび／または鉄イオンを脱離させた後、前記溶離水を接触させ、ポリスチレンスルホン酸を溶離水中へ溶出させ、前述の方法により評価することが可能である。この場合、上記溶離水として、たとえば、アンモニアおよびヒドラジンを含有する水溶液を用いることができる。

上記のような本発明に係る陽イオン交換樹脂の評価方法は、とくに、火力発電所やPWR型原子力発電所の復水脱塩装置に使用されている陽イオン交換樹脂の性能を評価するために用いて好適なものである。

このような本発明に係る陽イオン交換樹脂の評価方法においては、後述の実施例からも明らかなように、母体構造の違いおよび使用状況に関係なく、樹脂母体および交換基が同一の強酸性陽イオン交換樹脂であれば、多様な樹脂に対し、的確に精度のよい性能評価を行うことが可能になる。とくに前述の、各分子量範囲における溶出量に、対応する重み付け係数を乗じた値の合計値により評価する手法を採用すれば、母体構造の違いおよび使用状況に関係なく、たとえばその樹脂の劣化度合や劣化傾向等を精度よく、かつ、極めて判定が容易な形態にて捉える

ことが可能となり、的確なしかも精度のよい性能評価を行うことが可能になる。

また、本発明に係る水処理系の管理方法は、上記のような陽イオン交換樹脂の評価方法を、水処理系に使用されている陽イオン交換樹脂の評価に使用し、その評価結果に基づいて陽イオン交換樹脂の交換時期を決めることを特徴とする方法からなる。

とくに本発明に係る水処理系の管理方法の好ましい態様は、前述した、各分子量範囲毎に、それぞれ、強酸性陽イオン交換樹脂の性能に關与する度合を表す重み付け係数を予め設定し、各分子量範囲における溶出量に、対応する重み付け係数を乗じた値の合計値を、陽イオン交換樹脂の性能を表す指標として該性能を評価する方法を用いて、陽イオン交換樹脂の交換時期を決める方法である。とくに、このような方法を用い、前記各分子量範囲における溶出量に、対応する重み付け係数を乗じた値の合計値の上限値を設定し、その上限値以下で陽イオン交換樹脂を使用する、水処理系の管理方法である。この管理方法では、上記合計値に関して、前記上限値よりも低い、使用されている陽イオン交換樹脂の交換準備開始のための基準値を設定することもできる。このような上限値や基準値を設定すれば、確実に、問題を生じない上限値以下での使用が可能になるとともに、基準値に到達した時点から交換準備を開始し、その準備に必要な期間中安定運転を継続しつつ、上記上限値に到達する前あるいは到達した時点で樹脂交換を行うことが可能になる。つまり、陽イオン交換樹脂を、性能に問題が生じない範囲で最大限の期間使用でき、使用後、最適なタイミングにて、樹脂交換を実施することが可能になる。

このような水処理系の管理方法も、発電所の復水脱塩装置に使用されている陽イオン交換樹脂の性能を評価し、その評価結果に基づいて陽イオン交換樹脂の交換時期を決めるのに用いて好適なものである。

このような本発明に係る陽イオン交換樹脂の評価方法およびそれを用いた水処理系の管理方法においては、樹脂の母体構造や使用状況に関係なく一つの試験方法で樹脂の劣化度合を精度よく評価することが可能になる。この評価方法を適用することで、所定の運転を安定して継続できるとともに、陽イオン交換樹脂を使用可能範囲内にて最大限有効に使用することが可能になり、樹脂交換周期の延長

や運転に要するコストの低減をはかることが可能になる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例における、本発明による換算値とMTCとの関係図である。

- 5 図2は、図1と同じサンプルを使用した比較例における、PSS（ポリスチレンスルホン酸）溶出量の合計値とMTC（物質移動係数）との関係図である。

図3は、本発明の実施例における、使用年数と本発明による換算値との関係図である。

- 10 図4は、図3と同じサンプルを使用した比較例における、使用年数とPSS溶出量の合計値との関係図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を、実施例に基づいて説明する。

- 15 まず、陽イオン交換樹脂から溶出するポリスチレンスルホン酸の分子量分布中に複数の分子量範囲を設定し、各分子量範囲と該各分子量範囲における溶出量との対応関係に基づいて、強酸性陽イオン交換樹脂の性能を評価するに際し、各分子量範囲毎に、それぞれ、強酸性陽イオン交換樹脂の性能に關与する度合を表す重み付け係数を以下のように設定した。

- 20 表1に、1Lの強塩基性陰イオン交換樹脂当たりに、分子量既知のPSSの標準物質を100mg/L吸着した場合の陰イオン交換樹脂のMTC（物質移動係数）の低下度合を分子量毎に示した（PSSの分子量分布と陰イオン交換樹脂MTCの関係）。なお、新品の強塩基性陰イオン交換樹脂のMTCは約 2×10^{-4} m/sであるが、分子量1万のPSSに対するMTCを1とした場合の各MTCの低下比率の逆数を算出し、この逆数値に基づいて、分子量1万以上4万未満、4万以上15万未満、15万以上100万未満、100万以上の複数の範囲に分画され
25 た分子量範囲に対し、それぞれ、その範囲の中央値における上記逆数値あるいはそれに近い値を、各分子量範囲における重み付け係数として設定した。この重み付け係数を用いて、復水脱塩装置に実機使用されている各種陽イオン交換樹脂について、本発明に係る方法により各樹脂に対する評価を行った。評価したサンプル樹脂の概略を表2に示す（サンプル樹脂の分類および使用年数）。サンプルA

～Gは全てPWR型原子力発電所の復水脱塩装置にて使用した強酸性陽イオン交換樹脂である（但し、全て同一プラントでない）。これらサンプルのうち、サンプルEは、使用可能範囲を超えた程度にまで劣化したサンプルとして、たまたま入手できたものである。

5

10

15

20

25

〔表 1〕

分子量分布と陰イオン交換樹脂 MTC の関係

分子量	6,500	10,000	40,000	150,000	1,000,000
MTC (× 10 ⁻⁴ m/s)	2	1.7	1.2	0.9	0.2
逆数値※	0.85	1	1.4	1.9	8.5

各分子量を 1L 陰イオン交換樹脂あたり 100mg 吸着した場合の
陰イオン交換樹脂の MTC を示す。

※: 分子量 10,000 での MTC を 1 とした場合の各 MTC 比率の逆数

分子量	10,000 ~ 40,000	40,000 ~ 150,000	150,000 ~ 1,000,000 上
係数	1.2	1.65	5.2
			15

〔表 2〕

サンプル樹脂の分類および使用年数							
サンプル 分類	A	B	C	D	E	F	G
	ゲル形	ゲル形	MR 形	MR 形	MR 形	マクロポ ーラス形	マクロポ ーラス形
使用年数 (年)	0.4	0.7	2.7	1.2	4.2	1.2	0.5
MTC (× 10 ⁻⁴ m/s)	2	1.95	1.3	1.75	0.8	1.8	1.9

全て強酸性陽イオン交換樹脂

全て強酸性陽イオン交換樹脂

上記サンプル A ～ G について、各強酸性陽イオン交換樹脂の性能分析を実施した。つまり、強酸性陽イオン交換樹脂 50 mL を、硫酸銅 (CuSO_4) 水溶液中に浸漬させて、樹脂 1 リットルあたり Cu として 10 g 吸着させ、この銅イオン吸着樹脂をヒドラジン水溶液中に樹脂 1 リットルあたり 0.15 当量のヒドラジン量となる条件で 16 時間浸漬し加速劣化させた。次いでこの樹脂に 5% 塩酸水溶液を樹脂 1 リットルあたり 400 g (35% HCl 水溶液として) の割合で通液して再生し、樹脂に吸着されている銅イオンを脱離させた。銅イオンを脱離させた再生後の強酸性陽イオン交換樹脂を純水で洗浄した後、濃度 1% のアンモニアと濃度 0.2% のヒドラジンを含む水溶液 100 mL 中に浸漬し、40℃ に加温して 16 時間振とうした。16 時間振とう後、溶離水中の PSS の溶出量を GFC (ゲルフィルトレーションクロマトグラフィー) で測定した。

得られた PSS 分子量範囲毎の結果を基に、分子量 1 万以上 4 万未満、4 万以上 15 万未満、15 万以上 100 万未満、100 万以上で分画し、各々の分画にて PSS 溶出量を定量した結果およびその合計値を表 3 に示す (サンプル強酸性陽イオン交換樹脂 PSS 溶出量 1 [各分子量範囲における溶出量自体の値およびその合計値])。さらに、各分子量分画毎の (各分子量範囲毎の) 溶出量に表 1 に示した各分子量範囲毎の重み付け係数を乗じた値およびその合計値を表 4 に示す (強酸性陽イオン交換樹脂 PSS 溶出量 2)。

〔表 3〕

サンプルル強酸性陽イオン交換樹脂 PSS 溶出量 1

分子量 陽イオン 交換樹脂	1,000,000 以上	150,000 以上 ～1,000,000 未 満	40,000 以上～ 150,000 未満	10,000 以上か ら 40,000 未満	10,000 以上の 合計
A	0.30	0.16	0.45	0.28	1.19
B	0.63	0.33	1.09	1.08	3.13
C	3.65	0.48	1.72	0.98	6.83
D	1.44	0.27	0.98	0.89	3.58
E	6.27	1.51	4.02	4.63	16.4
F	0.29	0.35	3.74	6.89	11.3
G	0.10	0.31	2.75	4.80	7.96

(単位:mgPSS/L-強酸性陽イオン交換樹脂)

[表 4]

強酸性陽イオン交換樹脂 PSS 溶出量 2

分子重量 係数	1,000,000 以上	150,000 以上～ 1,000,000 未満	40,000 以上～ 150,000 未満	10,000 以上か ら 40,000 未満	10,000 以上の 合計
	15	5.2	1.65	1.2	—
サンプル A	4.50	0.83	0.74	0.34	6.41
B	9.45	1.72	1.80	1.30	14.3
C	54.8	2.50	2.84	1.18	61.3
D	21.6	1.40	1.62	1.07	25.7
E	94.1	7.85	6.63	5.56	114
F	4.35	1.82	6.17	8.27	20.6
G	1.50	1.61	4.54	5.76	13.4

図 1 に、表 4 での分子量 10,000 以上の、P S S 溶出量×重み付け係数の数値合計（換算値）と、サンプル A～G の強酸性陽イオン交換樹脂と対で使用されている強塩基性陰イオン交換樹脂の M T C （表 2 参照）との関係をプロットした結果を示す（P S S 溶出量と M T C との関係 1）。比較対象として図 2 に、表 3 での

- 5 分子量 10,000 以上の P S S 溶出量そのものの数値合計と M T C との関係を示す（P S S 溶出量と M T C との関係 2）。図 1 では、図 2 との比較から明らかなように、M T C との相関性が極めて明瞭に現れており、P S S 溶出量の合計を観るだけでは、強酸性陽イオン交換樹脂の劣化度合を精度よく評価することは困難であるが、本発明における分子量範囲毎の重み付け係数を用いた数値の合計値を使用すれば、劣化度合を的確にかつ極めて精度よく判定、評価できることが分かる。とくに図 1 に示される特性は、強酸性陽イオン交換樹脂の母体構造や使用状況（たとえば、使用年数）に関係なく、ほぼ直線状の特性として把握でき、劣化度合を容易に精度よくしかも安定して評価できることがわかる。

- また、図 3 に、強酸性陽イオン交換樹脂の使用年数と P S S 溶出量×重み付け係数の数値合計（換算値）との関係を示す。図 4 には、同じサンプル強酸性陽イオン交換樹脂の使用年数と分子量 10,000 以上の P S S 溶出量そのものの数値合計との関係を示す。これらのサンプル樹脂のうち、サンプル F と G は、実際のプラントで何ら問題なく使用していた樹脂であり、また、これらの強酸性陽イオン交換樹脂と対で使用されている強塩基性陰イオン交換樹脂の M T C の値（表 2 参照）から見ても殆ど劣化していない樹脂であることが明らかであるが、図 4 に示すように、分子量 1 万以上の P S S 溶出量による従来の評価方法では、P S S 溶出量が基準値（通常、溶出量が 5 m g / L - R を超えると劣化傾向を示していると評価される）を超えていて既に劣化傾向を示していると評価されてしまい、実機使用状況と関連性が見られない。これに対して、本発明における分子量範囲毎の重み付け係数を用いた数値の合計値を使用すれば、図 3 から明らかなようにサンプル F、G も、劣化傾向を示していない他のサンプル A、B 及び D とほぼ同程度の合計値となり、これらの樹脂と同等の性能と評価されて実機使用状況と一致する。

したがって、本発明の評価方法を用いることにより、強酸性陽イオン交換樹脂

の劣化度合いを精度良く評価できることが分かる。

また、とくに図3において、たまたま入手できたサンプルEのデータから、上記PSS溶出量×重み付け係数の数値合計（換算値）の上限値を、たとえば約100に設定すればよいことが分かる。そして、この上限値100以下の条件で使用する限り、常時、劣化度合が上限値を超えない範囲で強酸性陽イオン交換樹脂を使用することが可能になる。つまり、上限値に到達したら、あるいは上限値に近づいたら樹脂交換を行うことにより、常に安定して、安全な範囲内で強酸性陽イオン交換樹脂を使用することが可能になる。

ただし、劣化度合がある所定の上限値を超えないようにするだけであれば、常に早目に樹脂を交換すれば達成可能であるが、そうすれば、まだ十分に使用可能期間が残っているにもかかわらず樹脂交換を行ってしまう事態が多く発生し、運転、コストの面からは効率が悪い。そこで、図3のような特性を示す場合においては、上限値100よりも低い値、たとえば約80を、陽イオン交換樹脂の交換準備開始のための基準値として設定すれば、この基準値に達した時点から、上限値近くに達するまでの期間を考慮しながら、余裕をもって樹脂交換の準備を開始できる。この基準値は、交換対象となる樹脂の準備に要する時間に応じて、適宜決定すればよい。このように陽イオン交換樹脂の交換準備開始のための基準値を設定すれば、常に、陽イオン交換樹脂の使用可能領域において、その領域を超えることなく、最大限効率よくその樹脂を使用することが可能になり、樹脂交換周期の延長、ランニングコストの大幅な低減を、問題なく容易に達成することができる。

なお、本発明は、発電所における復水脱塩装置に使用される強酸性陽イオン交換樹脂の評価に用いて好適なものであるが、陽イオン交換樹脂の正確な評価が求められる限り、あらゆる水処理系の管理に適用可能なものである。

このように、本発明に係る陽イオン交換樹脂の評価方法においては、樹脂の母体構造や使用状況に関係なく一つの特定の試験方法により、樹脂の劣化度合を精度よく評価することが可能になる。この評価方法を発電所における復水脱塩装置に使用される強酸性陽イオン交換樹脂の評価に適用することにより、復水脱塩装置の所定の運転を安定して継続できるとともに、陽イオン交換樹脂を使用可能範

囲内にて最大限有効に使用することが可能になり、樹脂交換周期の延長や運転に要するコストの低減をはかることが可能になる。

産業上の利用可能性

本発明に係る陽イオン交換樹脂の評価方法は、陽イオン交換樹脂の正確な評価
5 が求められる、あらゆる分野に適用でき、とくに、発電所における復水脱塩装置
に使用される強酸性陽イオン交換樹脂の評価に好適に適用できる。この評価方法
を用いた本発明に係る水処理系の管理方法は、陽イオン交換樹脂の正確な評価お
よびその評価に基づく最適な交換時期の決定が要求される、あらゆる分野に適用
10 でき、とくに、発電所における復水脱塩装置に使用される強酸性陽イオン交換樹
脂の評価および交換時期の決定に好適に適用できる。

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 強酸性陽イオン交換樹脂に溶離水を接触させ、この樹脂から溶出したポリスチレンスルホン酸を測定する陽イオン交換樹脂の評価方法において、溶出したポリスチレンスルホン酸の分子量分布中に複数の分子量範囲を設定し、各分子量範囲と該各分子量範囲における溶出量との対応関係に基づいて、前記強酸性陽イオン交換樹脂の性能を評価することを特徴とする、陽イオン交換樹脂の評価方法。
2. 前記各分子量範囲毎に、それぞれ、前記強酸性陽イオン交換樹脂の性能に關与する度合を表す重み付け係数を予め設定し、各分子量範囲における溶出量に、
10 対応する重み付け係数を乗じた値の合計値を、前記強酸性陽イオン交換樹脂の性能を表す指標として該性能を評価する、請求項 1 の陽イオン交換樹脂の評価方法。
3. 前記重み付け係数を、前記強酸性陽イオン交換樹脂を陰イオン交換樹脂との混床形態で使用する場合の強酸性陽イオン交換樹脂からの溶出ポリスチレンスルホン酸による前記陰イオン交換樹脂の特性の変化度合に基づいて前記各分子量範囲毎に予め設定する、請求項 2 の陽イオン交換樹脂の評価方法。
4. 前記陰イオン交換樹脂の特性の変化度合に基づいて前記各分子量範囲毎に設定される重み付け係数を、各分子量範囲における代表分子量を設定するとともに
20 該代表分子量を既知分子量として有する標準ポリスチレンスルホン酸を前記陰イオン交換樹脂に吸着させたときの該陰イオン交換樹脂の特性の変化度合に基づいて設定する、請求項 3 の陽イオン交換樹脂の評価方法。
5. 前記分子量範囲を、分子量 1 0, 0 0 0 以上の範囲で複数設定する、請求項
25 1 の陽イオン交換樹脂の評価方法。
6. 前記強酸性陽イオン交換樹脂に銅イオンおよび／または鉄イオンを吸着させ、ヒドラジン水溶液を接触させて加速劣化させ、銅イオンおよび／または鉄イオンを脱離させた後、前記溶離水を接触させ、ポリスチレンスルホン酸を溶離水中へ

溶出させる、請求項 1 の陽イオン交換樹脂の評価方法。

7. 前記溶離水として、アンモニアおよびヒドラジンを含有する水溶液を用いる、請求項 1 の陽イオン交換樹脂の評価方法。

5

8. 発電所の復水脱塩装置に使用されている陽イオン交換樹脂の性能を評価する、請求項 1 の陽イオン交換樹脂の評価方法。

9. 強酸性陽イオン交換樹脂に溶離水を接触させ、この樹脂から溶出したポリスチレンスルホン酸を測定する際に、溶出したポリスチレンスルホン酸の分子量分布中に複数の分子量範囲を設定し、各分子量範囲と該各分子量範囲における溶出量との対応関係に基づいて、前記強酸性陽イオン交換樹脂の性能を評価する陽イオン交換樹脂の評価方法を、水処理系に使用されている陽イオン交換樹脂の評価に使用し、その評価結果に基づいて陽イオン交換樹脂の交換時期を決めることを特徴とする、水処理系の管理方法。

10

15

10. 前記水処理系に使用されている陽イオン交換樹脂の各分子量範囲毎に、それぞれ、前記陽イオン交換樹脂の性能に関与する度合を表す重み付け係数を予め設定し、各分子量範囲における溶出量に、対応する重み付け係数を乗じた値の合計値を、前記陽イオン交換樹脂の性能を表す指標として該性能を評価する、請求項 9 の水処理系の管理方法。

20

11. 前記各分子量範囲における溶出量に、対応する重み付け係数を乗じた値の合計値の上限値を設定し、その上限値以下で陽イオン交換樹脂を使用する、請求項 10 の水処理系の管理方法。

25

12. 前記合計値に関して、前記上限値よりも低い、使用されている陽イオン交換樹脂の交換準備開始のための基準値を設定する、請求項 11 の水処理系の管理方法。

1 3. 発電所の復水脱塩装置に使用されている陽イオン交換樹脂の性能を評価し、その評価結果に基づいて陽イオン交換樹脂の交換時期を決める、請求項 9 の水処理系の管理方法。

5

10

15

20

25

FIG.1

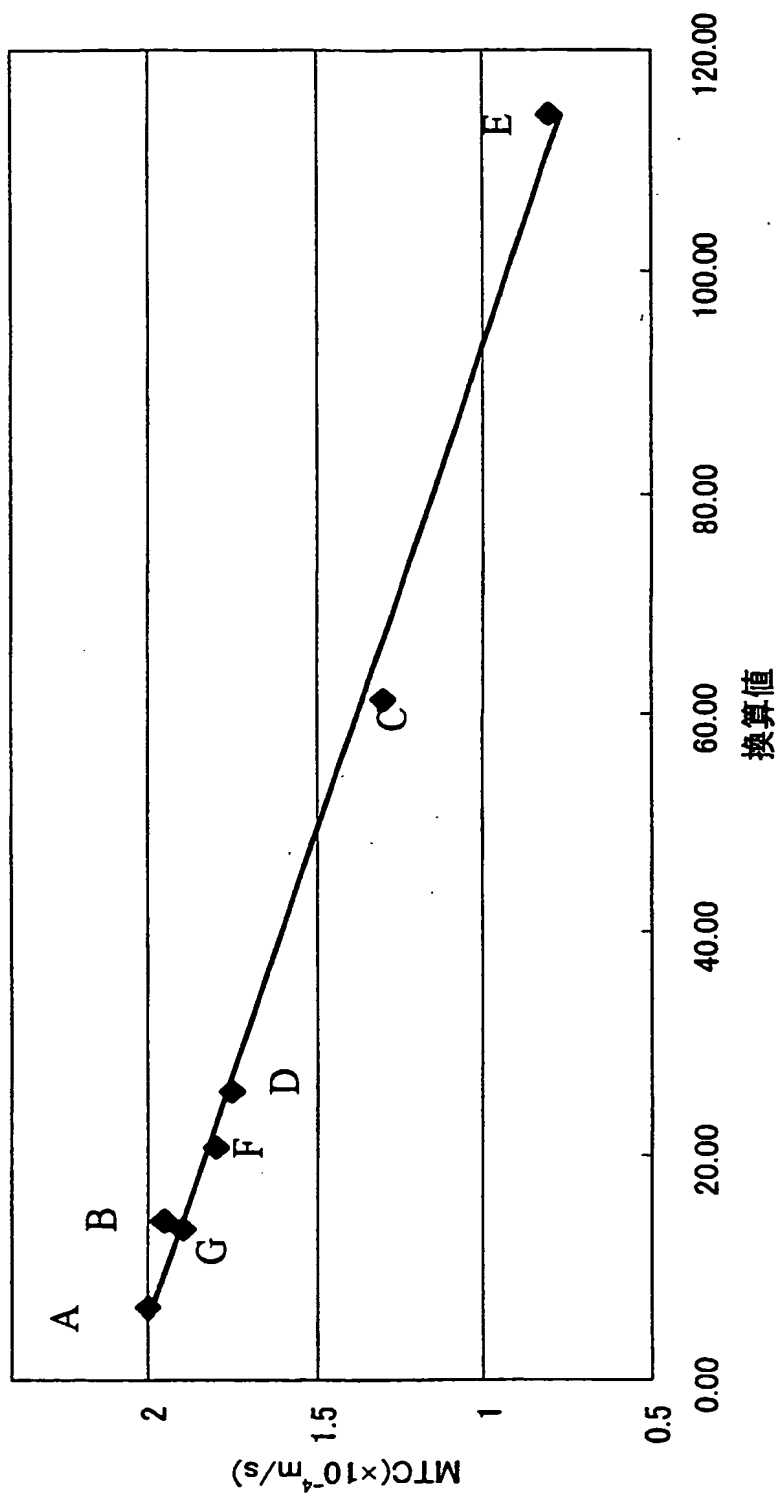


FIG.2

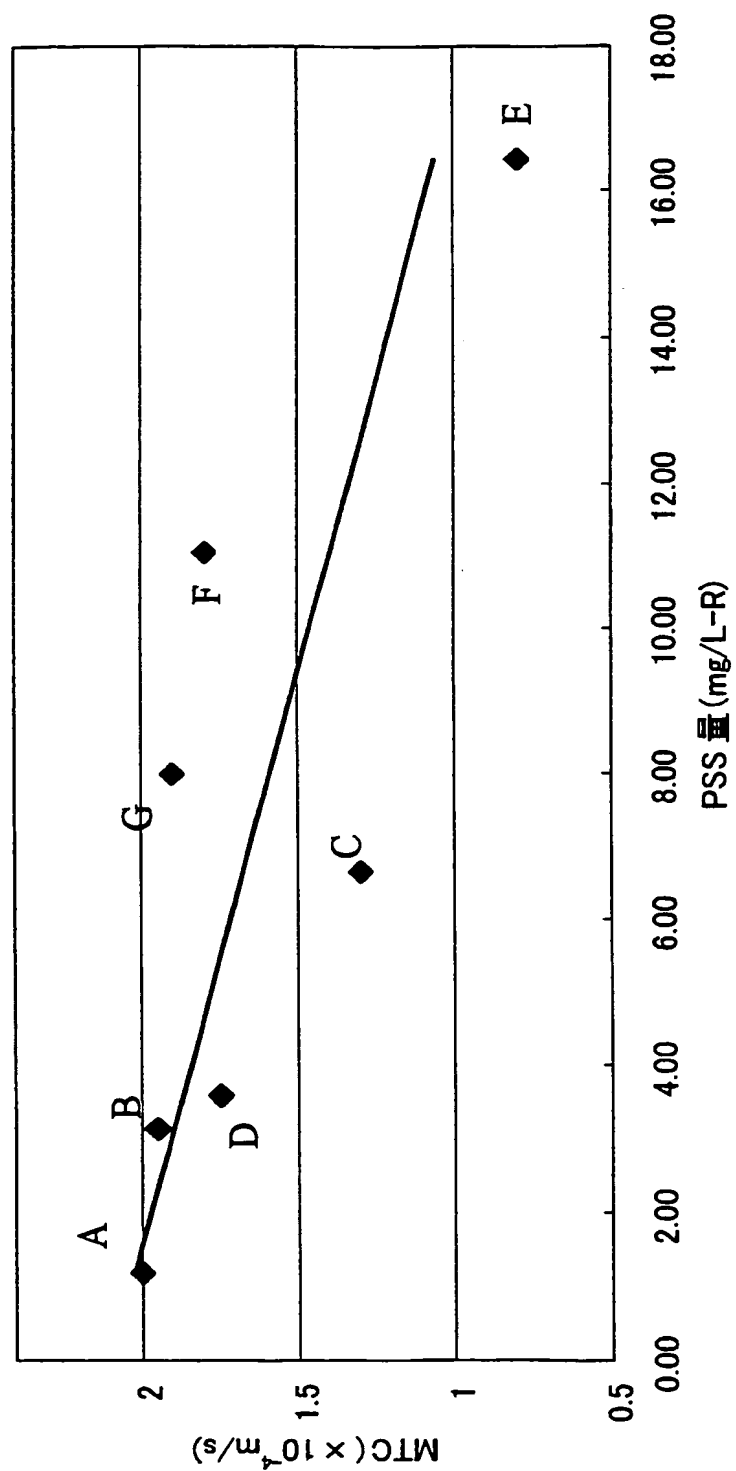


FIG. 3

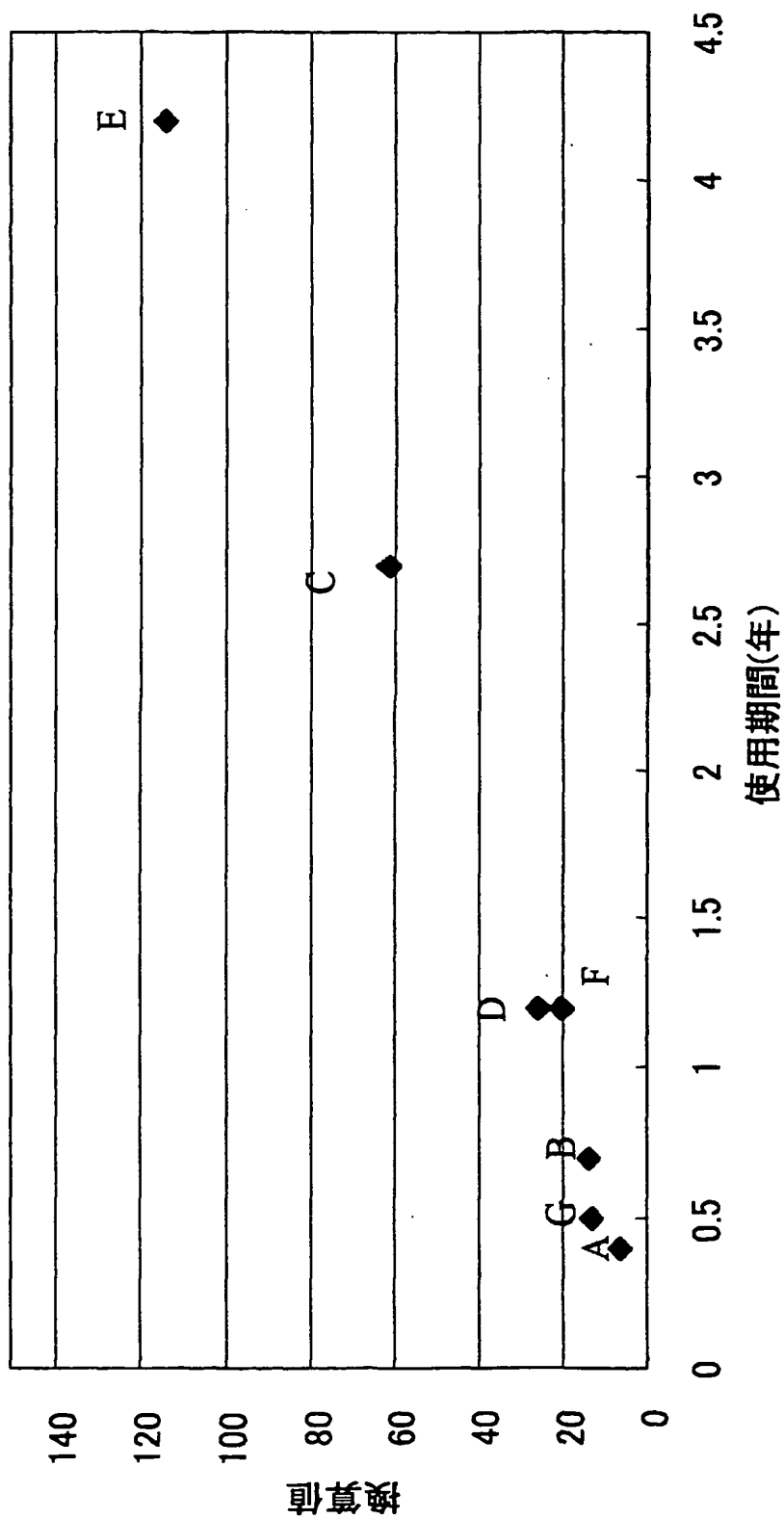
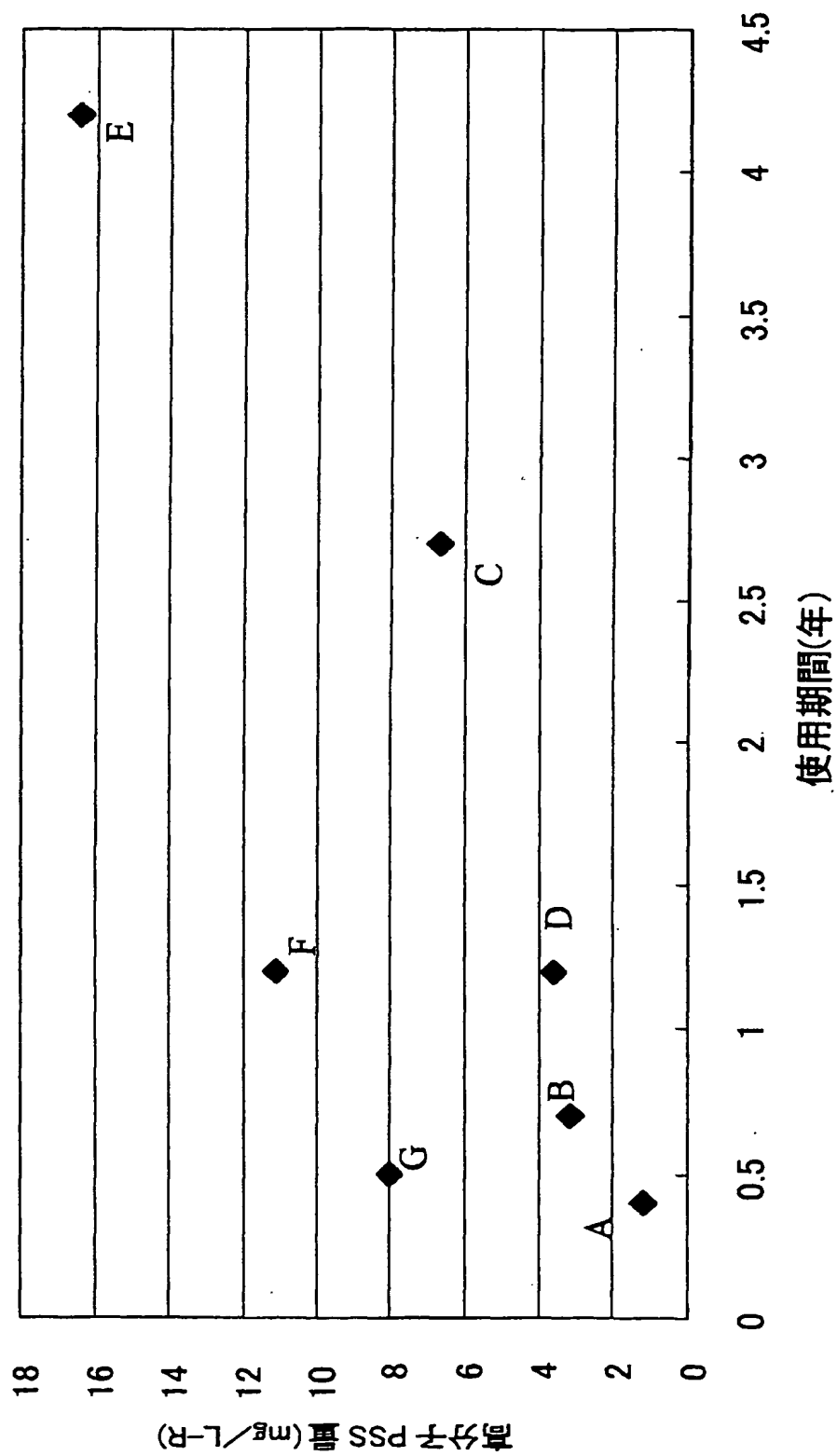


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G01N30/00, B01J39/08, C02F1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G01N30/00, B01J39/08, C02F1/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-210977 A (Organo Corp.), 15 August, 1997 (15.08.97), (Family: none)	1-13
A	JP 7-159587 A (Hitachi, Ltd.), 23 June, 1995 (23.06.95), (Family: none)	1-13
A	JP 9-257778 A (Ebara Corp.), 03 October, 1997 (03.10.97), (Family: none)	1-13
A	JP 10-2890 A (Organo Corp.), 06 January, 1998 (06.01.98), (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 June, 2003 (02.06.03)Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05889

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-282082 A (Organo Corp.), 23 October, 1998 (23.10.98), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ G01N 30/00 B01J 39/08 C02F 1/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ G01N 30/00 B01J 39/08 C02F 1/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-210977 A(オルガノ株式会社)1997.08.15(ファミリー無し)	1-13
A	JP 7-159587 A(株式会社日立製作所)1995.06.23(ファミリー無し)	1-13
A	JP 9-257778 A(株式会社荏原製作所)1997.10.03(ファミリー無し)	1-13
A	JP 10- 2890 A(オルガノ株式会社)1998.01.06(ファミリー無し)	1-13
A	JP 10-282082 A(オルガノ株式会社)1998.10.23(ファミリー無し)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.06.03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 浩



2 J

9407

電話番号 03-3581-1101 内線 3251

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.